

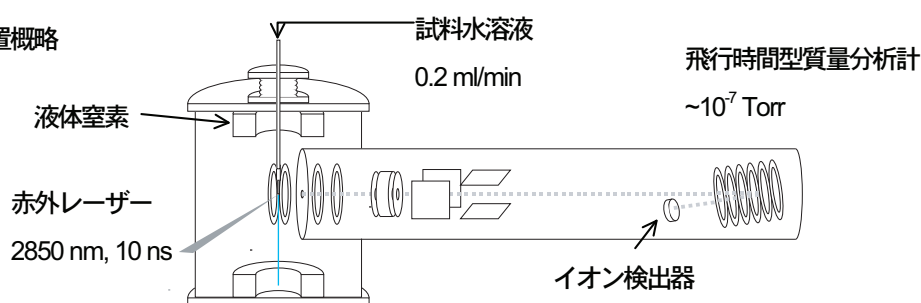
3P084 赤外レーザー照射による糖水溶液からのクラスターイオン生成

(コンボン研・豊田工大) ○外山南美樹・河野淳也・近藤保

【序】 水溶液試料を液体分子線として真空中に導入し赤外レーザーを照射すると、水溶液中の溶質分子やイオンをそれらの水和クラスターとして気相中に単離できる。これらの気相単離されたクラスターは質量分析法によって同定され、その組成やイオン強度比から溶液中の局所的な構造を調べることができる。これまで、純水の液体分子線に水の OH 振動に共鳴する赤外レーザーの照射すると、水分子間のプロトン移動が誘起され、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ および $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ が気相単離されることを報告した¹。また、この赤外多光子イオン化法を水溶液に用いると、アルギニン両性イオンをプロトン化および脱プロトン化イオンとして気相単離でき、その組成比の解析から水溶液中の会合体生成やその疎水性水和構造に関する知見が得られることを示した²。本研究では、酸解離定数の小さい糖の気相単離にこの手法が適応出来ることを明らかにした。グルコース水溶液から赤外レーザー照射により気相放出される、正および負のグルコース水和クラスターイオンおよびグルコース会合体水和クラスターイオンを観測した。さらにグルコースの二糖であるトレハロース水溶液についても同様の実験を行った。これらの糖イオンの生成機構を考察する。

【実験】 図1に実験装置の概略を示す。試料溶液として、1 mM~1 M のグルコースおよびトレハロース水溶液を調製した。試料溶液をノズル先端のアパーチャー ($\phi 20 \mu\text{m}$) から 0.2 ml/min で液体分子線として真空中に導入した。ノズルから 0.5-2 mm 下流にナノ秒赤外レーザー(2850 nm, 12 mJ/pulse)を照射後、気相に放出されるイオンをパルス電場で加速して飛行時間型質量分析計で分離、検出した。

図1 実験装置概略



【結果】 図2a,b にグルコース(Glc)水溶液 (上: 100 mM、下: 1 mM) に赤外レーザーを照射して得られる正イオン(a)および負イオン(b)の質量スペクトルを示す。これらの正イオンはオキソニウム化グルコース水和物($\text{Glc}+\text{H}_3\text{O}^+(\text{Glc})_m(\text{H}_2\text{O})_n$) および $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、負イオンは脱プロトン化グルコース水和物、 $(\text{Glc}-\text{H})(\text{Glc})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ および $\text{HCO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ に帰属された。オキソニウム化および脱プロトン化グルコース水和物は、グルコース濃度が 1 mM の水溶液からは $m = 0$ のみが観測されるのに対して、100 mM 水溶液からは $m < 5$ の多量体が観測された。グルコース 100 mM 溶液の場合、 $m = 0-4$ 量体のイオン強度比は正および負イオンでほぼ等しく、 $m = 1$ が極大となった。 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ および $\text{HCO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のイオン強度はグルコース濃度の増加に伴って減少した。

トレハロース水溶液(10 mM)に赤外レーザーを照射して得られるイオンの質量スペクトルを測定した。

オキシニウム化トレハロース水和物および脱プロトン化トレハロース水和物が観測された。

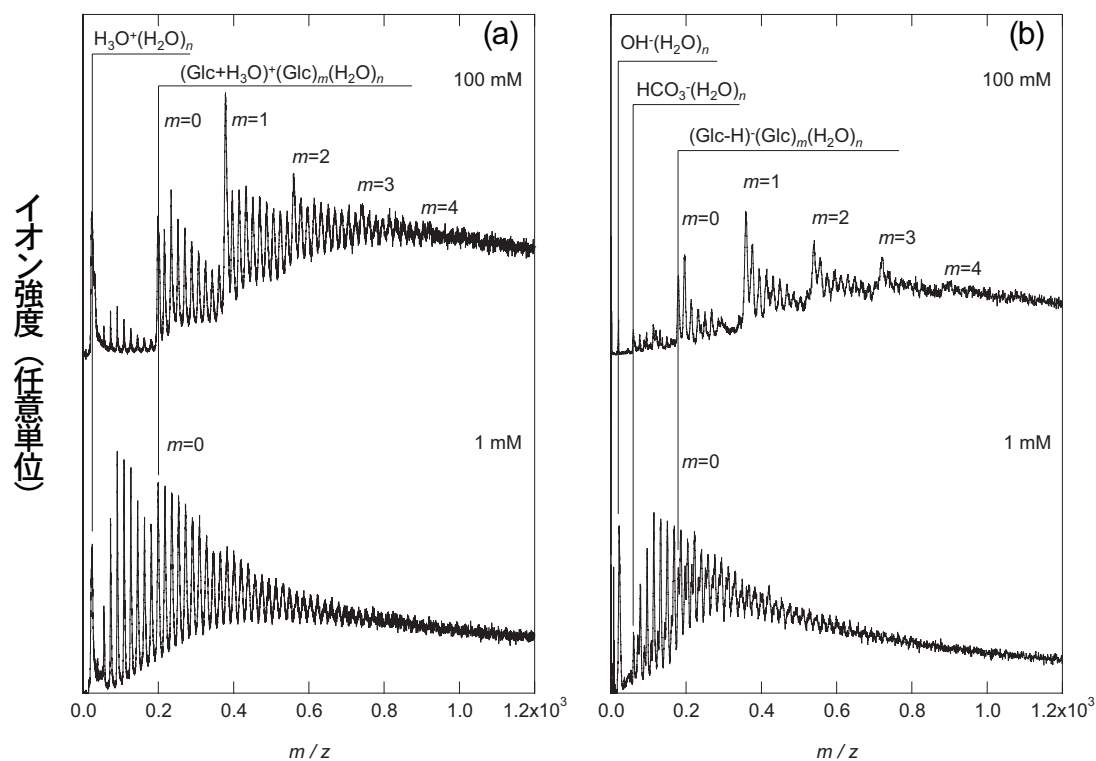
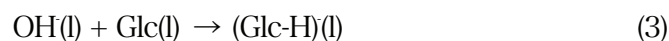
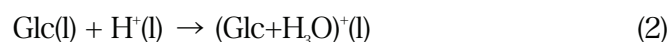


図2 グルコース水溶液 (上: 100 mM、下: 1 mM) に赤外レーザーを照射して得られる正イオン(a) および負イオン(b)の質量スペクトル

【考察】 糖水溶液の液体分子線に照射した赤外光は主にその表面近傍(1-2 μm)の水分子により吸収される。この領域での赤外多光子励起により水分子間のプロトン移動が起こり、イオン対 ($\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{OH}$) が生成する(式1)¹。グルコースは酸解離が起こりにくく(pKa = 12.3³)、中性水溶液中でのイオン濃度は小さい。しかし水の赤外多光子励起が起こる表面近傍では、このプロトン移動反応の結果生成したイオン対と反応し、オキシニウム化および脱プロトン化グルコースが生成すると考えられる (式2、3)。



表面近傍で吸収された赤外光のうちイオン対生成に寄与しなかった分は水溶液の分散に寄与する($< 2 \mu\text{s}$)¹。水溶液中のイオンはこの分散に伴って水和クラスターイオンとして気相に放出される。図2(b)のスペクトル上に観測される $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ は式1のイオン対生成により生成した $\text{OH}(\text{l})$ がグルコースと反応することなく放出されたものと考えられる。グルコース濃度の増加により $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ のイオン強度が減少する結果はこのモデルにより説明される。トレハロースについても同様にイオン対($\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{OH}$)からのプロトン移動反応が起こると考えられる。

[1] N. Toyama, J. Kohno, T. Kondow, Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 77.

[2] N. Toyama, J. Kohno, T. Kondow, Chem. Phys. Lett. 419 (2006) 369.

[3] K. I. Popov, N. M. Sultanova, and H. Rönkkömäki, Russian Journal of Physical Chemistry 80 (2006) 1680